

MANUFACTURING METHOD OF CATALYST CARRYING CARBON NANOFIBER, SLURRY COMPOSITION FOR FUEL CELL ELECTRODE, AND FUEL CELL

Patent number: JP2002083604
Publication date: 2002-03-22
Inventor: NAKANO YOSHIHIKO; SUMINO HIROYASU; TAKASHITA MASAHIRO; YONEZU MAKI; SUENAGA SEIICHI; OZU HIDEYUKI; ITSUDO YASUHIRO
Applicant: TOSHIBA CORP
Classification:
- international: H01M4/88; B01J23/42; B01J23/46; B01J35/02; B01J35/06; B01J37/02; B01J37/03; B01J37/12; B01J37/18; C01B31/02; H01M4/86; H01M4/92; H01M4/96; H01M8/10
- european:
Application number: JP20010199773 20010629
Priority number(s):

Abstract of JP2002083604

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a catalyst carrying carbon nanofibers, where the catalyst for battery is stably and homogeneously carried on a carrier and has high catalytic activity.

SOLUTION: This has a dispersion process, in which carbon nanofibers are made to be dispersed in an aqueous solution containing salts which are precursors of catalyst for the battery, a carrying process where alkali is added to an aqueous solution and the reaction product is made to be carried on surfaces of the carbon nanofibers, and a reduction process where the reaction product is reduced to form the catalyst for the battery.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Family list

1 family member for:

JP2002083604

Derived from 1 application.

- 1 **MANUFACTURING METHOD OF CATALYST CARRYING CARBON
NANOFIBER, SLURRY COMPOSITION FOR FUEL CELL ELECTRODE,
AND FUEL CELL**

Publication info: **JP2002083604 A** - 2002-03-22

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-83604

(P2002-83604A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/88		H 0 1 M 4/88	K 4 G 0 4 6
			C 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/42		B 0 1 J 23/42	M 5 H 0 1 8
23/46	3 0 1	23/46	3 0 1 M 5 H 0 2 6
35/02		35/02	H
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-199773 (P2001-199773)
(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)
(31) 優先権主張番号 特願2000-199944 (P2000-199944)
(32) 優先日 平成12年6月30日 (2000.6.30)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目1番1号
(72) 発明者 中野 義彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(72) 発明者 角野 裕康
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
(74) 代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法、燃料電池電極用スラリー組成物、および燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電池用触媒が均一に安定して担体に担持され、高い触媒活性を有する触媒担持カーボンナノファイバーを製造する方法を提供する。

【解決手段】 電池用触媒の前駆体である塩を含有する水溶液中に、カーボンナノファイバーを分散させる分散工程と、前記水溶液にアルカリを加え、反応生成物を前記カーボンナノファイバー表面に担持させる担持工程と、前記反応生成物を還元して前記電池用触媒を生成する還元工程と、を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電池用触媒の前駆体である塩を含有する水溶液中に、カーボンナノファイバーを分散させる分散工程と、

前記水溶液にアルカリを加え、反応生成物を前記カーボンナノファイバー表面に担持させる担持工程と、

前記反応生成物を還元して前記電池用触媒を生成する還元工程と、を有することを特徴とする触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項2】 前記分散工程の前に前記カーボンナノファイバーを、Cu、SnおよびAgからなる群から選択される少なくとも1種と、Ni、CoおよびFeからなる群から選択される少なくとも1種とを含む合成用触媒に、炭化水素ガスを含有する原料ガスを接触させて合成する合成工程をさらに有することを特徴とする請求項1記載のカーボンナノファイバーの触媒担持製造方法。

【請求項3】 前記水溶液は、Pt含有イオンが負の極性を有して存在する溶液であることを特徴とする請求項2に記載の触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項4】 前記分散工程前に、前記カーボンナノファイバーに酸化処理を施して、その表面を負に帯電させる工程を具備し、

前記電池用触媒の前駆体である塩を含む水溶液は、Pt含有イオンが正の極性を有して存在する水溶液であることを特徴とする請求項2に記載の触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項5】 前記Pt含有イオンが負の極性を有して存在する水溶液は、塩化Pt酸およびその塩の水溶液であることを特徴とする請求項3に記載の触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項6】 前記Pt含有イオンが正の極性を有して存在する溶液は、2価のPt錯体の水溶液であることを特徴とする請求項4に記載の触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法。

【請求項7】 カーボンナノファイバーに電池用触媒を担持してなる触媒担持カーボンナノファイバーと、プロトン導電性物質とを含有することを特徴とする燃料電池電極用スラリー組成物。

【請求項8】 前記カーボンナノファイバーは、直径500nm以上のカーボンナノファイバーを20%以上含有し、直径100nm以下のカーボンナノファイバーを5%以上含有することを特徴とする請求項7に記載の燃料電池電極用スラリー組成物。

【請求項9】 燃料極と、この燃料極に対向して配置された酸化剤極と、これらの燃料極および酸化剤極に挟まれた電解質層とを有する単電池が燃料浸透気化板を介して複数層積層され、液体燃料が前記燃料浸透気化板に導入される燃料電池セルにおいて、前記燃料極は、カーボンナノファイバーに電池用触媒を

担持してなる触媒担持カーボンナノファイバーと、プロトン導電性物質とを含むことを特徴とする燃料電池。

【請求項10】 燃料極と、この燃料極に対向して配置された酸化剤極と、これらの燃料極および酸化剤極に挟まれた電解質層とを有する燃料電池において、

前記燃料極および前記酸化剤極から選ばれる少なくとも一方の電極は、カーボンナノファイバーに電池用触媒を担持してなる触媒担持カーボンナノファイバーと、プロトン導電性物質とを含有し、かつ、前記カーボンナノファイバーは、直径500nm以上のカーボンナノファイバーを20%以上含有し、直径100nm以下のカーボンナノファイバーを5%以上含有することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法、燃料電池用カーボンナノファイバー触媒層およびその製造方法、触媒担持カーボンナノファイバー、スラリー組成物、および燃料電池セルに関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、電池内で水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することにより、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換して取り出すものである。したがって、火力発電のように燃料の燃焼によるNO_xやSO_xなどの発生がないため、クリーンな電気エネルギー供給源として注目されている。

【0003】従来の燃料電池は、例えば、カソード集電体/カソード/プロトン伝導性膜/アノード/アノード集電体の5層構造となっている。この燃料電池用の電極、すなわちアノードおよびカソードを作製するに当たって特に重要とされることは、一酸化炭素などによる電極の被毒防止および単位触媒当たりの活性を高めることである。従来から、被毒回避および高活性化のため、担持触媒金属を選択し、単一元素または合金として担持することが試みられており、高性能の燃料電池触媒および電極が実用化されている。合金等の粒子径については検討され、数nmのものが良いとされている。

【0004】一方、燃料電池用触媒を構成する他の成分であるカーボン担体については、活性に対する寄与が極めて少ないと考えられ、カーボン担体の改良等に関してほとんど検討されていないのが実情である。カーボン担体としては、通常のカーボンブラック以外にも、PAN系化合物から作製したカーボン繊維を用いたものがE、セオリドらによって報告されている(Electrochem. Acta., vol. 38, No. 6, p. 793 (1993))。しかしながら、カーボン繊維に担持された触媒径が、最小でも100nm程度までしか得られないため、高い触媒活性を必要とする燃料電池用触媒としては不適であった。また、Guangli C

he (Nature vol. 393, (1998) p. 346-) によって、テンプレート法を用いてカーボンナノチューブを作製し、そのカーボンナノチューブを担体として、カーボンチューブの内壁に触媒を担持させることが報告されている。これにおいては、カーボンチューブの長さ方向に対して触媒の不均一が認められる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、電池用触媒が均一に安定して担体に担持され、高い触媒活性を有する触媒担持カーボンナノファイバーを製造する方法、およびそれにより得られた触媒担持カーボンナノファイバーを提供することを目的とする。

【0006】また本発明は、上述した燃料電池を作製するためのスラリー組成物を提供することを目的とする。

【0007】さらに本発明は、小型軽量化が可能であるとともに、高い性能を有する燃料電池セルを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、電池用触媒の前駆体である塩を含有する水溶液中に、カーボンナノファイバーを分散させる分散工程と、前記水溶液にアルカリを加え、反応生成物を前記カーボンナノファイバー表面に担持させる担持工程と、前記反応生成物を還元して前記電池用触媒を生成する還元工程と、を有することを特徴とする触媒担持カーボンナノファイバーの製造方法を提供する。

【0009】また本発明は、カーボンナノファイバーに電池用触媒を担持してなる触媒担持カーボンナノファイバーと、プロトン導電性物質とを含有することを特徴とする燃料電池電極用スラリー組成物を提供する。

【0010】さらに本発明は、燃料極と、この燃料極に対向して配置された酸化剤極と、これらの燃料極および酸化剤極に挟まれた電解質層とを有する単電池が燃料浸透気化板を介して複数層積層され、液体燃料が前記燃料浸透気化板に導入される燃料電池セルにおいて、前記燃料極は、カーボンナノファイバーに電池用触媒を担持してなる触媒担持カーボンナノファイバーと、プロトン導電性物質とを含むことを特徴とする燃料電池を提供する。

【0011】またさらに本発明は、燃料極と、この燃料極に対向して配置された酸化剤極と、これらの燃料極および酸化剤極に挟まれた電解質層とを有する燃料電池において、前記燃料極および前記酸化剤極から選ばれる少なくとも一方の電極は、カーボンナノファイバーに電池用触媒を担持してなる触媒担持カーボンナノファイバーと、プロトン導電性物質とを含有し、かつ、前記カーボンナノファイバーは、直径500nm以上のカーボンナノファイバーを20%以上含有し、直径100nm以下

のカーボンナノファイバーを5%以上含有することを特徴とする燃料電池を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明者らは、カーボンナノファイバー(CNF)に電池用触媒を担持させることによって、従来のカーボンブラックを用いたものより著しく性能が向上した燃料電池用触媒が得られることを見出した。

【0014】特に、以下のような方法により合成されたカーボンナノファイバーを用いることが好ましい。

【0015】まず、CNFは、所定の合成用触媒表面に原料ガスを接触させることで得られる。

【0016】合成用触媒としては、Ni、CoおよびFeの第1群から選ばれる金属元素の一種と、Cu、AgおよびSnの第2群から選ばれる金属元素との合金、特にCu-Ni合金を使用することが好ましい。合成用触媒中に混合されるCu、Ag、Snの含有量は、Ni、Cu、Feに対して10%以上であることが好ましい。10%未満の場合には、Ptの担持能が低くなるおそれがある。

【0017】この合成用触媒は、第1の群から選ばれる金属元素の酸化物と、第2の群から選ばれる金属元素の酸化物との混合体を500℃～700℃程度で0.5h～1h程度水素雰囲気中で還元すると、各酸化物は析出すると共に合金化し、混合体中に微粒子の合金(合成用触媒)が生成される。

【0018】原料ガスとしては、ハイドロカーボン、あるいは、ハイドロカーボンと水素の混合ガスを用いて、熱CVDで作製される。

【0019】作製後のCNFに残留した合成用触媒は、CNFに担持させる電池用触媒の成分として積極的に利用しても良い。これによって、触媒活性が向上するという効果が得られる。なお、場合によっては、CNFに残留した合成用触媒は、酸等で処理して取り除いてもよい。

【0020】CNF合成後、さらに雰囲気ガス中で加熱処理することで、CNF表面を改質することができる。具体的には、CO₂、O₂、NO_x、またはSO_x雰囲気中、500～1000℃で1～100分時間程度の熱処理を施して酸化する。こうした熱処理によって、CNFの表面は、酸素含有基が結合または吸着した状態に変化する。

【0021】この際、CNF表面が、電荷を有する状態に帯電しやすくしておくことが望まれる。なぜなら、電池用触媒の担持プロセスで用いるコロイド法との相性が良くなるからである。これについては、後に詳細に説明する。

【0022】用いられる合成用触媒の粒子径を制御することによって、得られるCNFの径を制御することが可能である。カーボンナノチューブやいわゆるVGCF等

のカーボン繊維においては、カーボンの結晶面のC面が長さ方向に対して平行またはそれに近い方向に存在する。これに対して、本発明で用いられるCNFにおいては、カーボンの結晶面のC面端部が、ファイバーの長さ方向に対して角度を有している。本発明者らは、こうした構造を有するCNFでは、C面に平行な方向、すなわちCNFの側面から内部方向に、細孔が発達しやすく、この細孔を適当なサイズで選ぶことにより微粒子が担持されやすいことを見出した。

【0023】なお、C面の傾きは、CNFの長手方向に対して $30^\circ \sim 90^\circ$ であることが好ましく、 $45^\circ \sim 90^\circ$ であることがより好ましい。C面の傾きが 45° の場合には、いわゆるHerringbone構造と称され、 90° の場合にはPlatelet構造と称される。

【0024】また、CNFの径は、好ましくは $1 \sim 1000 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 700 \text{ nm}$ 、最も好ましくは $100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ である。このような条件を満たすCNFが、少なくとも50%以上含まれることが好ましい。

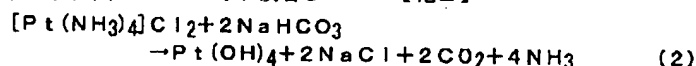
【0025】上述したようなCNF担体に担持する電池用触媒としては、炭化水素燃料の改質触媒として考えられているものを挙げることができる。すなわち、Pt粒子、Pt族粒子、または前記PtまたはPt族と第四周期、第五周期より選ばれた1種類以上の元素の合金粒子である。

【0026】Pt族としては、Ru、Rh、Ir、OsおよびPdが挙げられる。具体的には、Pt、Pt-Ru、Pt-Ni、Pt-Fe、Pt-Co、Pt-Ir、Pt-W、Pt-Mo、Pt-Sn、Pt-Ni-Cu、およびPt-Ru-Ni-Cu等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】こうした電池用触媒をCNFに担持するに



【0035】また、テトラアンミン塩化Pt酸 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ を用いる場合には、前述とは異なっており、Ptは水溶液中では $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の状態が存在する。したがって、CNFの表面が負に帯電していることが望まれる。例えば、すでに説明したようにCNFに CO_2 処理等を施すと、表面に COO^- 等が吸着し



【0038】CNF表面にPt含有イオンを吸着させた後、ろ過して沈殿物を洗浄する。さらに、沈殿物をフラスコに収容し、純水を加えて加熱する。ある程度時間が経過した後、再びろ過する。イオン成分が少なくなるまでこの操作を、繰り返した後、沈殿物を乾燥機で乾燥する。

【0039】乾燥後の沈殿物は、雰囲気炉内で、水素を

は、コロイド法が用いられる。

【0028】まず、CNFを水中に分散させて懸濁液を得、これを加熱する。さらに、上述した触媒の前駆体である塩類を加え、水溶液を調製する。なお、水中にCNFを分散させる工程と、水溶液を調整する工程とは、どちらを先に行っても良い。

【0029】次に、CNFを分散させた水溶液に、アルカリを加え弱アルカリ性、すなわち $\text{pH}7$ 以上として、適時加熱を続ける。その結果、電池用触媒の塩とアルカリとが反応し、電池用触媒の水酸化物や、酸化物などの反応生成物がCNF表面に担持・生成する。

【0030】塩類は特に限定されないが、塩化Pt酸およびその塩、あるいは2価のPt錯体が好ましい。2価のPt錯体としては、例えば、テトラアンミンPtジクロライド、およびジニトロジアンミンPt酸等を用いることができる。上述したような合成用触媒を用いて合成されたCNFは、その表面が正に帯電しやすく、ここにPtが含まれる負イオンが吸着しやすいからである。なお、CNFの表面状態を負に帯電させた場合には、Ptが含まれる正イオンが吸着しやすくなる。

【0031】ここで、Pt含有イオンのCNF表面への吸着について説明する。

【0032】例えば、塩化Pt酸 $(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$ を用いる場合、Ptは水溶液中では、 $[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{2-}$ の状態が存在している。このため、CNF側が正に帯電していると引き寄せられやすい。上述したように、エチレン(炭化水素)/水素の混合ガスを原料として合成されたCNFでは、その表面は正に帯電しているので、塩化Pt酸を用いることが好ましい。

【0033】この際の反応は、下記反応式(1)で表わされる。

【0034】

【化1】

やすくなるので、こうしたテトラアンミン塩化Pt酸を用いることが好ましい。

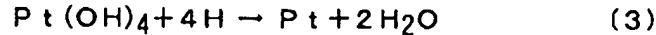
【0036】この際の反応は、下記反応式(2)で表わされる。

【0037】

【化2】

含むガスを流しながら加熱する。この際の炉の温度は、 $100^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲とすることが好ましく、 $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲とすることがより好ましい。 100°C 未満の場合には、触媒の結晶化が不十分となる。一方、 900°C を越えると、触媒粒子径が増大してしまう。いずれの場合も、触媒活性の低下につながるおそれがある。

【0040】水素を含むガスを流しながら加熱を行なうことによって、下記反応式(3)で表わされる反応が生じて、PtがCNFに担持される。



【0042】触媒担持CNFにおける電池用触媒の担持量は、全体の5～80wt%とすることが好ましい。5wt%未満の場合には電池性能を十分に確保するのが困難となり、一方、80wt%を超えると良好に担持することができない。

【0043】本発明の触媒担持CNFは、プロトン導電性物質、場合によっては電気伝導性物質を配合して、電極組成物を調製することができる。

【0044】プロトン伝導性物質としては、プロトンを伝導できる任意の物質を用いることができる。具体的には、スルホン酸基を有するフッ素系樹脂(ナフィオン、フレミオン、アシブレックなど)、タングステン酸やリンタングステン酸などの無機物などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0045】こうしたプロトン伝導性物質の配合量は、触媒担持CNF 100重量部に対して、1～400重量部とすることが好ましく、10重量部～200重量部とすることがより好ましい。1重量部未満の場合には、プロトン伝導性物質が充分でないために電池特性が低下し、一方、400重量部を超えると、抵抗が高くなって電池特性が低下する。

【0046】場合によって配合される電気伝導性物質としては、例えば、カーボン粒子、カーボンファイバー、カーボンナノチューブおよび貴金属微粒子などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0047】こうした電気伝導性物質の含有量は、Pt担持CNFに対して90%以下であることが好ましく、50%以下であることがより好ましいが、電極部材に応じて適宜選択することができる。

【0048】例えば、固体高分子型燃料電池(PEM)用のアノードおよびカソード、あるいは直接改質型メタノール電池(DMFC)用のカソード電極として用いる場合には、触媒担持CNF以外の導電性物質量は少ない方が好ましい。この場合、最も好ましいのは、触媒担持CNFとプロトン伝導性物質とのみから構成される電極層である。

【0049】上述したような電極組成物を用いて電極層を作製するに当たっては、湿式法または乾式法を採用することができる。

【0050】湿式法により作製する場合には、本発明のスラリー組成物を用いることができる。すなわち、電極組成物を水と有機溶剤とを含む溶液中に、分散機を用いて前述の電極組成物を分散してスラリー組成物を調製する。有機溶剤は、単独または2種以上の混合物として用いることができる。スラリー組成物の調製の際には、

【0041】

【化3】

固形分が5～60%になるように溶媒の量を調整する。5%未満の場合には、塗膜がはがれやすく、一方、60%を超えると塗布が困難になる。

【0051】得られたスラリー組成物を、攪水処理が施された集電体(カーボンペーパーやカーボンクロス)上に、任意の方法により塗布し、次いで乾燥することによって、上述の電極組成物を有する電極層が得られる。なお、用いられるカーボンペーパーやカーボンクロスの攪水処理は、スラリー組成物が塗布できる範囲であれば充分である。

【0052】乾式法により電極を作製する場合には、まず、触媒担持CNFにバインダー樹脂と造孔剤とを加え、ロール等で混練して均一に分散する。その後、網上または多孔質の集電体上に貼り付けてシート状とする。あるいは、混練して均一に分散した後にロールでシート化して、集電体に貼り付けてもよい。その後、酸またはアルカリ性水溶液中に浸して造孔剤を溶解させた後、よく洗浄する。次いで、プロトン伝導性物質を溶解させた溶液中に浸して、プロトン伝導物質を触媒層に含浸して溶剤を揮発乾燥させることによって、電極が作製される。

【0053】ここで、バインダー樹脂としては、例えばポリオレフィン、ポリエステル、フッ素樹脂、ポリケトン、ポリエーテル、およびポリサルフォン等の任意の熱可塑性樹脂を用いることができる。こうしたバインダー樹脂の量は、触媒と導電性物質との合計100重量部に対して、10～200重量部の範囲とすることが好ましい。10重量部未満の場合にはシート状に形成するのが困難となり、一方、200重量部を超えると、バインダー樹脂が抵抗となって電池性能を低下させるおそれがある。

【0054】造孔剤としては、酸化ケイ素および酸化マグネシウム等、水、酸性水溶液、およびアルカリ性水溶液等の溶媒で容易に溶解する任意の物質を用いることができる。具体的には、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、酸化チタン、酸化錫、および酸化亜鉛などが挙げられる。さらに、酸性水溶液としては、例えば塩酸、フッ酸、硝酸、硫酸、およびこれらの混合物が挙げられる。また、アルカリ性水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、メチルアミン、およびテトラアルキルアンモニウムハイドライドなどの水溶液が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0055】集電板は、造孔処理および電極時に溶解しない導電性物質で構成する。具体的には、貴金属、貴金

属をメッキした金属、またはカーボン等を用いて、燃料および酸化剤である空気が触媒全体に良好に拡散するように、網状または多孔状としたものを、集電板として用いる。

【0056】またさらに、触媒担持CNFを多孔質集電板上に堆積させることによって、電極層を形成することもできる。

【0057】この場合には、まず、触媒担持CNFを溶液中に分散させて、例えば、カーボンペーパー、カーボンクロス等の集電板上に流し落とす。集電板としては、平均孔径1～50 μ m、気孔率30%以上の多孔質集電板が好ましい。平均孔径が1 μ m未満の場合には、孔が詰まって液体が下に抜けにくく、堆積層を形成するのが困難となる。一方、50 μ mを越えると、CNFが全て集電板から抜け落ちるおそれがある。また、気孔率が30%未満の場合には、電池として使用した際に通気性が十分でない。なお、多孔質集電板の気孔率は50%以上であることがより好ましい。

【0058】本発明者らは、複数の触媒担持CNFが集電板上で層を形成するためには、触媒担持CNFを構成するCNFの形状が、一定の分布範囲内にあることが必要であることを見出した。すなわち、膜を形成するための形状と、集電板とアンカーリングするために必要な形状との混合体であるCNF形状分布である。

【0059】これを可能にするのは、500nm以上の直径を有するCNFを20%以上含有するとともに、100nm以下のものを5%以上含有する触媒担持CNF群である。500nm以上のCNFは、横方向のネットワークを形成するために作用し、一方、100nm以下のCNFは、基板である多孔質集電板とのアンカーリングのために作用する。

【0060】こうした特定の直径のCNFの割合は、500nm以上が50%以上、100nm以下が5%以上であることがより好ましく、500nm以上が70%以上、100nm以下が5%以上であることが最も好ましい。

【0061】このような割合のCNFを用いる場合に、横方向のネットワークおよび集電板との密着性を最も効果的に満足できるからである。

【0062】触媒担持CNFは、自然沈降により多孔質集電板上に堆積させてもよいが、吸引ろ過等の手法により強制的に堆積させることによって、効率よく触媒担持CNF層を形成することができる。

【0063】触媒担持CNF層を集電板上に形成した後は、ナフィオン等のプロトン伝導性物質をこの触媒担持CNF層に含浸させる。この際、プロトン伝導性物質を有機溶剤または水で希釈して、真空含浸法を採用することが最も効果的である。これによって、触媒付近も効果的にプロトン伝導物質で被覆することが可能となる。

【0064】ナフィオン等の含浸プロセス中には、10

0℃程度の加熱を行なって、0.1～5%程度の薄いナフィオン層を繰り返し含浸させることが好ましい。一旦含浸されたナフィオンは、加熱により溶剤中に溶出しなくなるので、薄いナフィオン層を、CNF表面に効果的に被覆できるからである。

【0065】このようにして、多孔質集電板上に触媒担持CNFと、プロトン伝導性物質とのみから構成される層を形成することができる。

【0066】上述したような方法で作製された電極でプロトン伝導性固体膜を挟持し、ロールまたはプレスにより熱圧着して、膜電極複合体(MEA)を作製することが可能である。本発明の触媒担持CNFは、PEM用およびDMFC用のいずれの膜電極複合体にも適用することができる。

【0067】例えば、アノードには、メタノールや一酸化炭素に対する耐性が高いPt-Ruを電池用触媒として使用して、カソードにはPtを用いて、電極を作製することができる。こうしたアノードおよびカソードでプロトン伝導性固体膜を挟持して、次のような条件で熱圧着することが好ましい。温度は100℃以上180℃以下、圧力は10～200kg/cm²、圧着時間は1分以上30分以下である。圧力が小さく、温度が低く、時間が短い条件(10kg/cm²未満、100℃未満、1分未満)の場合には、圧着が不十分で抵抗が増加するため電池特性が低下する。一方、高温、高圧力で長時間の条件下では、固体膜の変形や分解および集電体の変形が大きくなって、燃料および酸化剤が良好に供給されないおそれがある。またこれと同時に、膜が破壊されるおそれがあり、電池特性も低下する。

【0068】次に、この膜電極集合体を用いたメタノール燃料電池(DMFC)について述べる。

【0069】図1に、メタノール燃料電池の構成を表わす概略図を示す。図示するように、この燃料電池は、基本的には、スタック本体9、液体燃料を収容する燃料タンク、および燃料タンクから本体9に液体燃料を供給する導入管により構成される。液体燃料は、液体燃料導入路10を介してスタック本体を構成する各単電池に導入される。

【0070】スタック本体9を構成する各単電池の要部を表わす断面図も、図1に示してある。ここに示されるように、各単電池においては、電解質板1が燃料極(アノード)2と酸化剤極(カソード)3とにより挟持されており、これら電解質板1、燃料極2および酸化剤極3によって、起電部4が構成されている。燃料極2および酸化剤極3は、燃料や酸化剤ガスを流通させるとともに電子を通すように、伝導性の多孔質体で構成されている。

【0071】さらに、各単電池には液体燃料を保持する機能を有する燃料浸透部6と、この燃料浸透部6に保持される液体燃料が気化した気体燃料を燃料極2に導くた

めの燃料気化部7とが、燃料極2に隣接して設けられる。燃料浸透部6、燃料気化部7、および起電部4からなる単電池を、セパレーター5を介して複数積層することによって、電池本体となるスタック型燃料電池9が構成されている。また、セパレーター5の酸化剤極3と対向する面には、酸化剤ガスを流すための酸化剤ガス供給溝8が連続溝として設けられている。

【0072】なお、図1に示したような燃料タンクから単電池の燃料浸透部6に液体燃料を供給する手段としては、例えばスタック9の少なくとも一つの側面に、この面に沿って燃料タンクと連結した液体燃料導入路10を形成することが考えられる。液体燃料導入路10内に導入された液体燃料は、スタック9の側面から燃料浸透部6に供給され、さらに燃料気化部7で気化されて燃料極2に供給される。この際、毛管現象を示す材料により燃料浸透部を構成することによって、補器を用いずに毛管力で液体燃料を燃料浸透部6に供給することができる。そのためには、液体燃料導入路10内に導入された液体燃料が、燃料浸透部6の一端に直接接触するような構成であることが必要とされる。

【0073】なお、図1のように単電池を積層してスタック9を構成する場合は、セパレーター5、燃料浸透部6、および燃料気化部7は、発生した電子を伝導する集電板としての機能も果たすため、カーボン含有した多孔質体などの導電性材料により形成される。さらに必要に応じて、燃料極2と電解質板1との間、および酸化剤極3と電解質板1との間には、層状、島状、あるいは粒状等の触媒層が形成される場合もある。

【0074】また、燃料極2や酸化剤極3自体を触媒電極とすることもできる。こうした触媒電極は、触媒層単独でもよいが、導電性のペーパーやクロス等の支持体の上に触媒層を形成したような多層構造をもつものとしてもよい。

【0075】上述したように、図1に示した燃料電池におけるセパレーター5は、酸化剤ガスを流すチャンネルとしての機能を併せ持つものである。このように、セパレーターとチャンネルとの両方の機能を有する部品5（以下、チャンネル兼用セパレーターと称する）を用いることによって、部品点数を削減することができるので、よりいっそう燃料電池の小型化を図ることが可能となる。あるいは、このセパレーター5に代えて通常のチャンネルを用いることもできる。

【0076】なお、燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路10に液体燃料を供給する方法としては、燃料貯蔵タンク内に収容された液体燃料を自由落下させて、液体燃料導入路10に導入する方法が挙げられる。この方法は、スタック9の上面より高い位置に燃料貯蔵タンクを設けなければならないという構造上の制約はあるものの、液体燃料導入路10に確実に液体燃料を導入することができる。他の方法としては、液体燃料導入路10の毛管力

によって、燃料貯蔵タンクから液体燃料を引き込む方法が挙げられる。この方法を採用した場合には、燃料貯蔵タンクと液体燃料導入路10との接続点、すなわち液体燃料導入路10に設けられた燃料入口の位置を、スタック9の上面より高くする必要がない。したがって、例えば、自然落下法と組み合わせると、燃料タンクの設置場所を自在に設定することができるという利点がある。

【0077】ただし、毛管力で液体燃料導入路10に導入された液体燃料を、引き続き円滑に毛管力で燃料浸透部6に供給するためには、液体燃料導入路10の毛管力より燃料浸透部6への毛管力のほうが大きくなるように設定することが望まれる。なお、液体燃料導入路10の数は、スタック9の側面に沿って1つに限定されるものではなく、スタックの他方の側面にも液体燃料導入路10を形成することが可能である。

【0078】また、上述したような燃料貯蔵タンクは、電池本体9から着脱可能とすることができる。これによって、燃料貯蔵タンクを交換することで、電池の作動を継続して長時間行なうことが可能となる。また、燃料貯蔵タンクから液体燃料導入路10への液体燃料の供給は、上述したような自然落下や、タンク内の内圧等で液体燃料を押し出すような構成、あるいは、液体燃料導入路10の毛管力によって燃料を引き出すような構成とすることもできる。

【0079】上述したような手法によって、液体燃料導入路10内に導入された液体燃料は、燃料浸透部6に供給される。燃料浸透部6の形態は、液体燃料をその内部に保持し、気化した燃料のみを燃料気化部7を通して燃料極2に供給するような機能を有していれば特に限定されるものではない。例えば、液体燃料の通路を有して、その燃料気化部7との界面に気液分離膜を具備するものとしてすることができる。さらに、毛管力により燃料浸透部6に液体燃料を供給する場合には、燃料浸透部6の形態は、液体燃料を毛管力で浸透し得るものであれば特に限定されるものではなく、粒子やフィラーからなる多孔質体や、抄紙法で製造した不織布、繊維を織った織布等のほかに、ガラスやプラスチック等の板との間に形成された狭い隙間等も用いることができる。

【0080】ここで、燃料浸透部6として多孔質体を用いた場合について説明する。液体燃料を燃料浸透部6側に引き込むための毛管力としては、まず燃料浸透部6を構成する多孔質体自体の毛管力が挙げられる。このような毛管力を利用する場合、多孔質体である燃料浸透部6の孔を連結させた、いわゆる連続孔とし、その孔径を制御するとともに、液体燃料導入路10側の燃料浸透部6側面から少なくとも他の一面まで連続した連続孔とすることによって、液体燃料を横方向で円滑に毛管力で供給することが可能となる。

【0081】燃料浸透部6として用いられる多孔質体の孔径等は、液体燃料導入路10の液体燃料を引き込むこ

とができるものであればよく、特に限定されるものではないが、液体燃料導入路10の毛管力を考慮したうえで、0.01~150 μ m程度とすることが好ましい。また、多孔質体における孔の連続性の指標となる孔の体積は、20~90%程度とすることが好ましい。孔径が0.01 μ mより小さい場合には燃料浸透部6の製造が困難となり、一方、150 μ mを越えると毛管力が低下するおそれがある。また、孔の体積が20%未満となると連続孔の量が減少して閉鎖された孔が増えるため、十分な毛管力を得ることが困難になる。その一方、孔の体積が90%を越えると連続孔の量は増加するものの、強度的に弱くなるとともに製造が困難となる。実用的には、燃料浸透部6を構成する多孔質体は、孔径が0.5~100 μ mの範囲であることが好ましく、孔の体積は30~75%の範囲とすることが望ましい。

【0082】このようにメタノール燃料電池においては、燃料であるメタノールは、液体燃料導入路10、燃料浸透部6、および燃料気化部7を経由してアノード2に供給される。気化したメタノールが供給されるアノード2を、本発明の触媒担持CNFとプロトン導電性物質とから構成することによって、燃料をより効率よく利用することができる。なお、アノードのみならずカソードも同様に、本発明の触媒担持CNFとプロトン導電性物質とから構成することができる。CNFを担体として用いているので触媒の活性が高く、また、CNFにより電極内の触媒の3次元的構造が複雑に構築される。こうしてプロトンパスおよび電子伝導パスが形成され、燃料および酸化剤が有効に拡散して、触媒の有効なサイトが増加することに起因して、電池性能が向上する。

【0083】従来のようなカーボンブラック等を用いて構成されたアノードは、プロトン導電性物質と触媒とカーボンとからなる電極の有効な複合構造を形成できないために、燃料の利用効率を向上させることができなかった。本発明の触媒担持CNFを用いることによって、こうした問題も解決されて、優れた性能を有するメタノール燃料電池が得られる。

【0084】

【実施例】以下、実施例および比較例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【0085】(実施例1) カソード触媒1の合成
酸化Niと酸化Cuとをアルミナ中に分散させて、CNF合成用触媒原料を調製した。ここでは、Ni原子とCu原子との比率が1:1となるよう、酸化Niと酸化Cuとを混合した。得られた合成用触媒原料を水素ガス中500℃で1時間加熱し、Ni及びCuを還元すると共にこれらの金属を合金化し、合成用触媒を生成した。

【0086】引き続き、合成用触媒にエチレン/水素=1/5の混合ガスを接触させ、500℃で熱CVD法により1時間処理して、本実施例に用いられるカーボンナノファイバーを合成した。

【0087】合成後も炉中に100%水素ガスを流しながら、CNFを炉中で徐冷した。その後、希硝酸を用いてCu-Ni合金(合成用触媒)をCNFから溶解させ、さらにCNFを水洗、乾燥してCNF表面のCu-Ni合金を除去した。

【0088】BET法により、CNFの比表面積を測定したところ、このCNFの比表面積は250m²/gであった。

【0089】また、TEMによる組織観察の結果、カーボンの結晶面のC面が、CNFの長手方向に対してほぼ90°に延びているPlatelet構造を有していることが確認された。

【0090】得られたCNF 2gを100mlの水に加え、ホモジナイザーを用いて懸濁液とした後、回転子とともに3つ口フラスコに収容した。このフラスコに還流冷却管を取り付け、マグネチックスターラーで攪拌しながら1時間還流した。その後、塩化白金酸水溶液(Pt:42mg/ml)を16mlに加え、2.1gの炭酸水素ナトリウムを水60mlに溶かした溶液を、20分後に徐々に滴下した(滴下時間約30分)。

【0091】滴下後、そのまま2時間還流させて、塩化白金酸と炭酸水素ナトリウムとを反応させた後、ろ過し、沈殿物(反応生成物を担持したCNF)を純水で洗浄し、この沈殿物をフラスコに移した。このフラスコに純水を入れ、これを2時間還流させ、ろ過し、沈殿物を純水で十分に洗浄した。

【0092】次いで、100℃の乾燥機で触媒を乾燥させた。

【0093】乾燥後、沈殿物を石英ボードに収容して円筒炉に導入し、3%水素/窒素混合ガス中で毎分130mlの流量でガスを流しながら200℃で還流して反応生成物を還元した。10時間後、室温に戻して、ドライアイスで冷却するとともに、CO₂で不燃化させてサンプルビンに回収した。得られた触媒(Pt)の量は、2.31gであった。

【0094】この触媒担持CNFを顕微鏡により観察したところ、1~3nmの触媒(Pt)が均一に非常に高密度に担持されていることが確認された。

【0095】(比較例1) CNFを、比表面積が150m²/gのカーボンブラック(デグサ製 Printex L)に変更した以外は前述の実施例1と同様の手法により、Pt触媒を担持した。

【0096】カーボンブラックに担持されたPt触媒の粒径は、実施例1の場合より大きく、5~7nm程度となっていることが顕微鏡観察により確認された。

【0097】(実施例2) 実施例1と同様にして合成用触媒を生成した。

【0098】引き続き、合成用触媒にエチレン/水素=1/5の混合ガスを用いて、700℃で熱CVD法により1時間処理して、本実施例に用いられるカーボンナノ

ファイバーを合成した。

【0099】合成後も炉中に100%水素ガスを流しながら、CNFを炉中で徐冷した。その後、希硝酸を用いてCu-Ni合金（合成用触媒）をCNFから溶解させ、さらにCNFを水洗、乾燥してCNF表面のCu-Ni合金を除去した。

【0100】BET法により、CNFの比表面積を測定したところ、このCNFの比表面積は $260\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0101】また、TEMによる組織観察の結果、カーボンの結晶面のC面が、CNFの長手方向に対してほぼ 45° に延びているHerringbone構造を有していることが確認された。

【0102】さらに、この触媒担持CNFの形態をFE-SEMを用いて観察し、CNFの直径を測定した。測定方法は以下の通りである。

【0103】まず、任意のSEM視野の写真を10000倍の倍率で撮影し、その写真の中で、長さ5cm（実長さにして $5\mu\text{m}$ ）の線を引く。この線上に存在するCNFの直径を測定した。このとき、線上に最低でもCNFが10本以上横切るようにする。

【0104】このとき、直径が 500 nm 以上のものが30%、 100 nm 以下のものが20%であることを確認した。

【0105】得られたCNF 2gを100mlの水に加え、ホモジナイザーを用いて懸濁液とした後、回転子とともに3つ口フラスコに収容した。このフラスコに還流冷却管を取り付け、マグネチックスタラーで攪拌しながら1時間還流した。その後、塩化白金酸水溶液（Pt: 42 mg/ml ）を16ml加え、2.1gの炭酸水素ナトリウムを水60mlに溶かした溶液を、20分後に徐々に滴下した（滴下時間約30分）。

【0106】滴下後、そのまま2時間還流させ、ろ過し、沈殿物を純水で洗浄した後、沈殿物をフラスコに移した。これを純水で2時間還流させ、ろ過し、沈殿物を純水で十分に洗浄した。次いで、 100°C の乾燥機で触媒を乾燥させた。乾燥後、石英ボードに収容して円筒炉で、3%水素/窒素混合ガス中で毎分130mlの流量でガスを流しながら 200°C で還元した。10時間後、室温に戻して、ドライアイスで冷却するとともに、 CO_2 で不燃化させてサンプルビンに回収した。得られた触媒（Pt）の量は、2.2gであった。

【0107】この触媒担持CNFを顕微鏡により観察したところ、1~3nmの触媒（Pt）が均一に非常に高密度に担持されていることが確認された。

【0108】（実施例3）カソード触媒2の合成
実施例1と同様にして、カーボンナノファイバーを合成および水洗を行なった。

【0109】BET法により、CNFの比表面積を測定したところ、このCNFの比表面積は $250\text{ m}^2/\text{g}$ で

あった。

【0110】また、TEMによる組織観察の結果、カーボンの結晶面のC面が、CNFの長手方向に対してほぼ 90° に延びているPlatelet構造を有していることが確認された。

【0111】このCNFを、2% CO_2 雰囲気中、 90°C で1時間処理して酸化させるとともに、比表面積を増大させた。処理後のCNFの比表面積は、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0112】得られたCNF 2gを100mlの水に加え、ホモジナイザーを用いて懸濁液とした後、回転子とともに3つ口フラスコに収容した。このフラスコに還流冷却管を取り付け、マグネチックスタラーで加熱・攪拌しながら1時間還流した。その後、テトラアンミン塩化Pt水溶液（Pt: 42 mg/ml ）を16ml加え、さらに1時間加熱・攪拌した。

【0113】1時間後、2.1gの炭酸水素ナトリウムを水60mlに溶かした溶液を徐々に滴下した（滴下時間約30分）。

【0114】滴下後、そのまま2時間還流させて、塩化白金酸と炭酸水素ナトリウムとを反応させた後、ろ過し、沈殿物（反応生成物を担持したCNF）を純水で洗浄し、この沈殿物をフラスコに移した。このフラスコに純水入れ、これを2時間還流させ、ろ過し、沈殿物を純水で十分に洗浄した。

【0115】次いで、 100°C の乾燥機で触媒を乾燥させた。

【0116】乾燥後、沈殿物を石英ボードに収容して円筒炉に導入し、3%水素/窒素混合ガス中で毎分130mlの流量でガスを流しながら 200°C で還元して反応生成物を還元した。10時間後、室温に戻して、ドライアイスで冷却するとともに、 CO_2 で不燃化させてサンプルビンに回収した。得られた触媒（Pt）の量は、2.5gであった。

【0117】（実施例4）アノード用触媒
塩化白金酸16mlの代わりに、塩化白金酸水溶液8mlと塩化ルテニウム水溶液（Ru: 43 mg/ml ）4mlを用いる以外は、前述の実施例1と同様の手法によりCNFに触媒（Pt-Ru合金）を担持させて、アノード用触媒担持CNFを得た。

【0118】（比較例2）アノード用触媒
塩化白金酸16mlの代わりに、塩化白金酸水溶液8mlと塩化ルテニウム水溶液（Ru: 43 mg/ml ）4mlを用いる以外は、前述の比較例1と同様の手法によりCNFに触媒（Pt-Ru合金）を担持させて、アノード用触媒担持CNFを得た。

【0119】実施例および比較例の触媒担持CNFについて活性を評価し、得られた結果を下記表1に示す。なお、触媒の活性は、大気中における触媒の発熱と、それに伴うCNFの燃焼により評価した。

【0120】

【表1】

表 1

	温度	燃焼の有無
実施例 1	40℃	有り
実施例 2	40℃	有り
実施例 3	40℃	有り
比較例 1	100℃	無し
比較例 2	100℃	無し
実施例 4	40℃	有り

【0121】表1に示されるように、本発明のCNF担持した触媒（実施例1、3、4）が、比較例と比べて活性が高い。すなわち、単位堆積当たり存在する触媒の比表面積が大きいほど、触媒の活性が高いことが示された。

【0122】（実施例5）カソードの作製

実施例1のカソード用触媒0.5gと、グラファイト（平均粒径3 μ m、導電物質）1.5gとの混合物に、純水2gを加えた。さらに、20%ナフィオン溶液6gと2-エトキシエタノール20gとを、50mlのポリ容器に収容した。これに、直径5mmのジルコニアボール25g、および直径10mmのジルコニアボール50gを加えて、ボールミルで6時間分散することにより、スラリー組成物を調製した。

【0123】また、カーボンペーパー（270 μ m、東レ社製）に撈水処理を施して基板を準備した。この基板の上に、前述のスラリー組成物をコントロールコーター（ギャップ900 μ m）で塗布し、風燥してカソード電極1を作製した。

【0124】得られたカソード電極における触媒層の厚さは、120 μ mであった。

【0125】（実施例6）アノードの作製（PEM用）

実施例4のアノード用触媒を用いる以外は、前述の実施例5と同様の手法によりスラリー組成物を調製した。

【0126】このスラリー組成物を、コントロールコーターのギャップを200 μ mにして実施例5と同様の基板上に塗布し、風燥してカソード電極1を作製した。

【0127】得られたカソード電極における触媒層の厚さは、25 μ mであった。

【0128】（実施例7）カソードの作製

実施例2のカソード触媒100mgを100mlの純水に加え、ホモジナイザーおよび超音波を用いて十分に分散させた。

【0129】一方、カーボンペーパー（270 μ m、東レ社製）に撈水処理を施して基板（10cm²）を得た。得られたカーボンペーパーの平均孔径は30 μ mであった。この周囲を密閉して、吸引ろ過用のロート上に固定した。

【0130】前述の触媒担持CNFを分散させた純水を煮沸した後、ロート上に固定されたカーボンペーパーの上に流し落として、ペーパーの下側を減圧吸引した。その結果、ペーパー上には、触媒担持CNF層が堆積した。

【0131】この触媒担持CNFが堆積したカーボンペーパーを、100℃の乾燥機で24時間乾燥させ、引き続いて、3%H₂/N₂混合雰囲気下200℃中で10時間還元した。

【0132】還元後も、触媒担持CNF層はカーボンペーパーから剥がれることなく固定されていた。

【0133】その後、触媒担持CNFが堆積したカーボンペーパーを、1%のナフィオン溶液中に浸漬し、真空中で含浸させた。含浸後のカーボンペーパーは、100℃の大気中乾燥器で30分間乾燥させた。

【0134】このナフィオン含浸プロセスを3回繰り返して、カーボンペーパー上に、触媒担持CNFとナフィオンとからなる電極層を作製した。

【0135】（実施例8～11）CNFの合成時の原料ガス比を表2に示す値に代えたことを除き、実施例7と同様にしてカーボンペーパー上に電極層を形成した。この時のCNFの径分布を表2に示す。

【0136】得られたもののうち、還元後も、触媒担持CNF層はカーボンペーパーから剥がれることなく固定されていたものを○、固定できなかったものを×として、表2に併記する。

【0137】（実施例12～15）カーボンペーパーの平均孔径を下記表2に示す値とした以外は、前述の実施例7と同様にして実施例7と同様にしてカーボンペーパー上に電極層を形成した。

【0138】得られたもののうち、還元後も、触媒担持CNF層はカーボンペーパーから剥がれることなく固定されていたものを○、固定できなかったものを×として、表2に併記する。

【0139】

【表2】

表 2

	エチレン ／水素	500nm 以上 の割合 (%)	100nm 以下 の割合 (%)	カーボンナノファイバーの 平均孔径 (μm)	カーボンナノファイバー への固定
実施例 7	1/5	30	20	30	○
実施例 8	1/8	20	50	30	○
実施例 9	1/2	50	5	30	○
実施例 10	1/10	10	70	30	×
実施例 11	1/1	70	3	30	×
実施例 12	1/5	30	20	50	○
実施例 13	1/5	30	20	1	○
実施例 14	1/5	30	20	100	×
実施例 15	1/5	30	20	0.5	×

【0140】(実施例16) アノードの作製

実施例4のアノード用触媒0.2gと、比較例2のアノード用触媒1.8gとを混合させて用いる以外は、前述の実施例5と同様の手法によりアノードを作製した。

【0141】(比較例3) カソードの作製

比較例1の触媒を用いる以外は、前述の実施例5と同様の手法によりカソードを作製した。

【0142】(比較例4) アノードの作製

比較例2の触媒を用いる以外は、前述の実施例5と同様の手法によりアノードを作製した。

【0143】上述の実施例および比較例で得られたアノードおよびカソードを、下記表2に示すように組み合わせ、膜複合電極を作製した。

【0144】プロトン伝導性固体高分子膜としてはナフィオン117を用い、電極面積が10cm²となるように、3.2cm×3.2cmの正方形の電極を切り取り、カソードとアノードとの間にナフィオン117を挟んで120℃で30分間、100kg/cm²の圧力で熱圧着して、膜電極複合体(MEA)を作製した。

【0145】得られた膜電極複合体を用いて、図1に示したようなメタノール燃料電池を作製し、燃料としての2Mメタノール溶液を、流量0.6ml/分を供給して0CVおよび最大出力を測定して燃料電池性能を評価した。得られた結果を、カソードおよびアノードの組み合わせとともに、下記表3にまとめる。

【0146】

【表3】

表 3

カソード	アノード	0CV (V)	最大出力 (mW/cm ²)
実施例 5	比較例 4	0.55	60
実施例 7	比較例 4	0.60	75
実施例 7	実施例 8	0.60	90
比較例 3	比較例 4	0.55	40
実施例 7	実施例 6	0.95	300
比較例 5	比較例 6	0.85	200

【0147】表3に示されるように、本発明の触媒担体CNFを含む電極を用いることによって、メタノール燃料電池の性能を、通常のカーボン粒子を含む電極を用いた場合よりも向上させることができる。

【0148】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、電池用触媒が均一に安定して担体に担持され、高い触媒活性を有する触媒担持カーボンナノファイバーを製造する方法、およびそれにより得られた触媒担持カーボンナノファイバーが提供される。また本発明によれば、上述した燃料電池を作製するためのスラリー組成物が提供される。またさらに本発明によれば、小型軽量化が可能であるとともに、高い性能を有する燃料電池セルが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池の構成を説明する概略図。

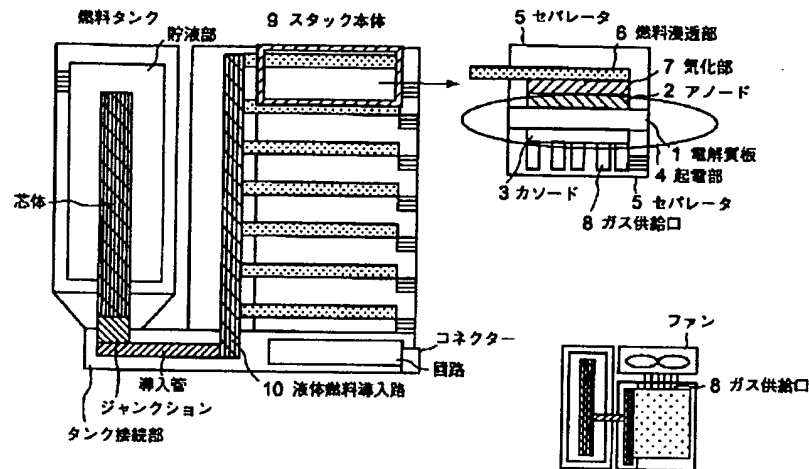
【符号の説明】

- 1…電解質板
- 2…燃料極
- 3…酸化剤極
- 4…起電部
- 5…セパレーター
- 6…燃料浸透部
- 7…燃料気化部
- 8…酸化剤ガス供給溝

9…スタック

10…液体燃料導入路

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 0 1 J 35/06		B 0 1 J 35/06	L
37/02	3 0 1	37/02	3 0 1 E
37/03		37/03	A
37/12		37/12	
37/18		37/18	
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B
4/92		4/92	
4/96		4/96	B
8/10		8/10	

- (72)発明者 高下 雅弘
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 米津 麻紀
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 末永 誠一
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 大図 秀行
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 五戸 康広
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 4G046 CA02 CB01 CB08 CB09 CC01
CC06 CC08 CC09

4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B
BB08C BC22A BC31A BC31B
BC32A BC66A BC67A BC68A
BC68B BC70B BC75A BC75B
BD12C BE44C CC32 CD10
DA05 EA03X EA03Y EB19
EB20 FA01 FA02 FB08 FB13
FB17 FB39 FB44 FC02

5H018 AA06 AA07 AS01 BB01 BB03
BB06 BB07 BB08 BB12 BB13
BB16 BB17 CC06 DD05 EE03
EE05 EE06 EE08 EE10 EE17
EE18 HH01 HH05

5H026 AA06 AA08 BB10 CX02 CX05
EE02 EE05 EE18 HH01 HH05

THIS PAGE BLANK (USPTO)